

## OTKA záró

Munkatervünknek megfelelően Pt és Pd tartalmú, Y-típusú (Si/Al arány 2,5) zeolitokat állítottunk elő folyadékfázisú ioncserével ill. impregnálással (a nemesfém só oldatának a zeolitra történő rápárlásával). Vizsgáltuk különböző közegben (vákuumban, oxigénben, hidrogénben) történő előkezelés hatását a zeolit hordozó savasságára ill. az előkezelést mindig követő hidrogénes redukció után kialakuló nemesfém (Pt, Pd) szemcsék méretére. A Brönsted- és Lewis-savas centrumok mennyiségét és erősségét piridin (bázikus próbamolekula) különböző hőmérsékletű, a zeolitból préselt önhordó pasztillán lejátszódó adszorpciójának infravörös spektroszkópiás mérésével határoztuk meg. A Pt ill. Pd szemcsék méretére transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételek segítségével tudtunk következtetni. Megállapítottuk, hogy az ioncserével készített minták Brönsted-savasak és kb. 1,5 nm méretű nemesfém szemcséket tartalmaznak, amelyet még a zeolit pórusmérete megenged. Az impregnált minta gyakorlatilag nem tartalmaz Brönsted savcentrumokat, a nemesfém szemcsék a zeolit kristály felületén jönnek létre a redukció során és az előbbinél jóval nagyobb, kb. 12 nm méretűek.

(Imre, B., **Hannus, I.**, Kónya, Z., Kiricsi, I.: IR spectroscopic reinvestigation of the generation of acid sites in Pt containing faujasite zeolites, *J. Mol. Struct.*, **651-653**, 191 (2003).

A hidrodeklórozás modell vegyületeként a szén-tetraklorid ( $\text{CCl}_4$ ) katalitikus átalakítását tanulmányoztuk a különbözőképpen készített Pt-tartalmú katalizátorokon. Az átalakítás terméke metán ( $\text{CH}_4$ ) és kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) volt a HCl mellett. A részletes eredményeket tartalmazó munkát a 2004. áprilisában, Fokvárosban rendezett 14. Nemzetközi Zeolit Konferencián (IZC) mutattuk be, az írott változat pedig a *Studies in Surface Science and Catalysis* sorozatban jelent meg.

(Imre B., **Hannus I.**, Kónya Z., B.Nagy, J., Kiricsi I.: Hydrodechlorination of carbon tetrachloride on Pt-containing zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **154** (2004) 2536).

Munkatervünknek megfelelően további reaktánsok, így a freon-22 ( $\text{CHClF}_2$ ), a triklór-etilén ( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ) és a tetraklór-etán ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ) hidrodeklórozását is bevontuk vizsgálataink körébe. Ezeket az eredményeket korábbi kísérleti eredményeinkkel összehasonlítva egy összefoglaló cikkben publikáltuk.

(Halász, J., Imre, B., **Hannus, I.**: IR spectroscopic investigation of hydrodechlorination on Pt-containing zeolites, *Appl. Catal. A, General* **271**, 47 (2004)).

Az eddigi, Pt-tartalmú zeolitokon kapott eredményeinket összevetettük Pd fém szemcséket tartalmazó katalizátorok hidrodeklórozó tulajdonságával a szén-tetraklorid átalakításában. A legérdekesebb különbség a két fém tulajdonságában az volt, hogy a Pt-val ellentétben Pd-on nem tapasztaltuk a köztitermék kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) képződését a reakcióban, és a teljes klórcsere végeredménye, azaz a főtermék nem metán, hanem etán volt. (Imre, B., **Hannus, I.**, Kiricsi, I.: Comparative IR spectroscopic study of Pt-and Pd-containing zeolites in the hydrodechlorination reaction of carbon tetrachloride, *J. Mol. Struct.*, **744-747**, 501 (2005)).

A széntetraklorid mellett más klórtartalmú anyagok, a triklóretilén és az 1,1,2-triklóretán hidrodeklórozását is összehasonlítottuk Pt- és Pd-tartalmú zeolit katalizátorainkon. A két reaktáns aktivitásában lévő különbségeket elméleti számításokkal is igyekeztünk alátámasztani.

(**Hannus I.**, Főző M., Halász J., Tasi G.: Theoretical and experimental study of hydrodechlorination reactions on Pt- and Pd-containing zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **158** (2005) 1803.).

Az aktívabbnak bizonyult Pt-tartalmú zeoliton vizsgáltuk a triklóretilén reaktáns és a hidrogén arányának hatását a reakció sebességére és a szelektivitásra. Ebben az esetben hidrodeklórozás (klór-hidrogén csere) és a kettőskötés telítése is lejátszódhat. A végtermék minden esetben etán és HCl volt. A hidrogén/reaktáns arány növelése nagymértékben növelte a reakciósebességet, de nem volt hatással a szelektivitásra.

(**Hannus I.**, Kropok Zs., Halász J.: IR spectroscopic study of Pt-containing zeolites in the hydrodechlorination reaction of  $\text{C}_2$  chlorinated hydrocarbon, *J. Mol. Struct.*, in press (2007)

A nemesfém tartalmú zeolitok mellett olcsóbb lehetőségként vas-oxid alapú, többek között vörösiszapból származó potenciális katalizátorokat is megvizsgáltunk  $\text{C}_2$  klórozott szénhidrogének hidrodeklórozással történő átalakításában. Kísérleti eredményeinkből az a következtetés vonható le, hogy ezek az anyagok nem elsősorban katalizátorként, hanem reaktánsként viselkednek, és a lejátszódó szilárd-gáz reakció eredményezi szerkezetük összeomlását és aktivitásuk gyors csökkenését.

(Halász, J., Hodos, M., **Hannus, I.**, Tasi, Gy., Kiricsi, I.: Catalytic detoxification of  $\text{C}_2$ -chlorohydrocarbons over iron-containing oxide and zeolite catalysts, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **265**, 171 (2005)).

A zeolit alapú katalizátorokon hidrodeklórozásban eddig elért eredményeink alapján egy összefoglaló cikk megírását kérte a Journal of the Japan Petroleum Institute szerkesztőbizottsága, amit örömmel teljesítettünk.

(**Hannus, I.**, Halász, J.: Hydrodechlorination over zeolite supported catalysts - clarification of reaction mechanism. J. Jpn. Petrol. Inst., **49**, 105 (2006)).

Vizsgáltuk klórfenolok hidrodeklórozását is. A Pt- és Pt,Co-zeolitokon lejátszódó hidrogenolízissel kapcsolatban megállapítottuk, hogy Pt jelenlétében ciklohexanon képződik, ami vegyipari alapanyagként hasznosítható. Co-ZSM5 zeoliton a reakció csak fenolig megy, de ez is bizonyítja a klór eltávolítás sikerességét.

(Sz. Mészáros, J. Halász, M. F. Casula, S. Marras, **I. Hannus**: Catalytic hydrochlorination of chlorophenols over Pt-containing zeolite catalysts, Proc. of the 13<sup>th</sup> Symposium on Analytical and Environmental Problems, 156-161 o. (2006)

Halász J., Sz. Mészáros, **Hannus, I.**: Hydrodechlorination of chlorophenols over Pt- and Co-containing ZSM-5 zeolite catalysts. React. Kinet. Catal. Lett., **87**, 359 (2006))

A kísérleti munkával párhuzamosan a kvantumkémiai számítások is elkezdődtek. (Tasi, Gy., Pálinkó, I., Molnár, Á., **Hannus, I.**: Molecular shape, dimensions and shape selective catalysis, J. Mol. Struct. (Theochem), **666-667**, 69 (2003)).

Az ezt követő munkánkban megállapítottuk, hogy a C atom experimentálisan megállapított standard képződési entalpiája hibával terhelt. A hiba mértéke kicsi, 0,5 kJ/mol, de kumulatív, azaz a szénatomszám növekedésével az atomizációs energiából számított molekuláris képződési hő egyre inkább el fog térni a valódi értéktől. Ezeket a számításokat szénhidrogénekre publikáltuk, de klórtartalmú szénhidrogénekre is elkészültek és a közeljövőben publikálásra kerülnek.

(**Gy. Tasi**, R. Izsák, G. Matisz, A.G. Császár, M. Kállay, B. Ruscic, J.F. Stanton: The origin of Systematic Error in the Standard Enthalpies of Formation of Hydrocarbons Computed via Atomization Schemes, ChemPhysChem., **7**:1664-1667, 2006))

Létrehoztunk egy új ab initio kvantumkémiai programot, melynek segítségével nagy pontosságú számítások végezhetők atomokra és molekulákra. A módszer a Schrödinger-egyenlet teljes variációs megoldását teszi lehetővé Gauss-pályák segítségével. A számításaink kimutatták, hogy a Dunning-féle bázisok az egyensúlyi molekulageometria közelében és nagy atomi távolságoknál nyújtanak kielégítő pontosságot.

(**Gy. Tasi**, A.G. Császár: Hartree-Fock limit and structures with a few dozen distributed Gaussians, Chem. Phys. Lett. 2007, in press)

A számítások kisebb halogéntartalmú szénhidrogénekre folyamatban vannak. A legújabb eredményekről a közeljövőben (2007. május 29-június 3) Budapesten, a Pulay Péter professzor tiszteletére szervezett konferencián 2 prezentációban számolunk be.

Munkatervünknek megfelelően a zeolitok Si/Al arányát is változtattuk, pontosabban a 2,5 Si/Al aránnyal rendelkező Y-FAU zeolit mellett a jóval nagyobb Si/Al arányú, Pt-és Pd-tartalmú ZSM5 zeolit aktivitását is teszteltük a  $\text{CCl}_4$  hidrodeklórozási reakciójában. Ezekről az eredményekről a 2007. augusztusában, Turkuban rendezendő 5. EUROPACAT konferencián fogunk beszámolni.

(A. Fási, **I. Hannus**, J. Halász, I. Pálinkó: Hydrogenative transformations of  $\text{CCl}_4$  over HZSM-5 supported Pt and Pd catalysts).